

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-048918

(43)Date of publication of application : 21.02.2003

(51)Int.Cl. C08F 8/00
C08F232/08
C08G 77/44
C08J 5/18
C08K 3/22
C08K 5/524
C08K 5/541
C08L 45/00
// (C08F232/08
C08F210:02)
(C08F232/08
C08F212:08)

(21)Application number : 2001-192802

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 26.06.2001

(72)Inventor : MARUYAMA YOICHIRO
SAKABE NOBUYUKI
SAWADA KATSUTOSHI
OSHIMA NOBORU

(30)Priority

Priority number : 2001162278

Priority date : 30.05.2001

Priority country : JP

(54) CYCLIC OLEFIN-BASED ADDITION TYPE COPOLYMER CROSSLINKED PRODUCT,
CROSSLINKING COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING CROSSLINKED PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cyclic olefin-based addition type copolymer crosslinked product which has high transparency, excellent heat resistance, excellent dimensional stability, excellent solvent resistance, excellent chemical resistance, excellent adhesivity to other raw materials, and a high crosslink density.

SOLUTION: This cyclic olefin-based addition type copolymer crosslinked product is obtained by crosslinking a cyclic olefin-based addition type copolymer comprising (a) the repeating units of a cyclic olefin having an alkoxysilyl group or its hydrolyzed or condensed residue, (b) the repeating units of another cyclic olefin, and, if necessary, (c) repeating units represented by (CH₂-CHR₇).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-48918

(P 2 0 0 3 - 4 8 9 1 8 A)

(43) 公開日 平成15年2月21日(2003.2.21)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C08F 8/00		C08F 8/00	4F071
232/08		232/08	4J002
C08G 77/44		C08G 77/44	4J035
C08J 5/18	CER	C08J 5/18	4J100
C08K 3/22		C08K 3/22	

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全15頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-192802 (P 2001-192802)	(71) 出願人	000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22) 出願日	平成13年6月26日(2001.6.26)	(72) 発明者	丸山 洋一郎 東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2001-162278 (P 2001-162278)	(72) 発明者	坂部 延行 東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
(32) 優先日	平成13年5月30日(2001.5.30)	(74) 代理人	100085224 弁理士 白井 重隆
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 環状オレフィン系付加型共重合体の架橋体、架橋用組成物および架橋体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高い透明性を有し、耐熱性、寸法安定性、耐溶剤性、耐薬品性あるいは他素材との接着・密着性の優れた、架橋密度の高い環状オレフィン系付加型共重合体の架橋体を提供すること。

【解決手段】 アルコキシシリル基またはこの加水分解・縮合残基を有する環状オレフィンの繰り返し単位

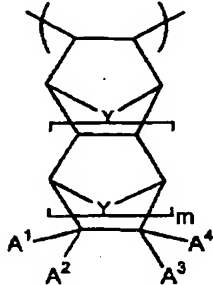
(a) とそれ以外の環状オレフィンの繰り返し単位

(b)、さらに必要に応じて $-(CH_2-CHR^1)-$ で表される繰り返し単位 (c) を含む環状オレフィン系付加型共重合体がシロキサン結合で架橋された架橋体。

【特許請求の範囲】

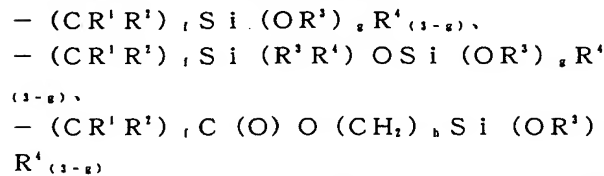
【請求項1】 下記一般式(1)で示される繰り返し単位(a)と下記一般式(2)で示される繰り返し単位(b)を含む環状オレフィン系付加型共重合体がシロキサン結合で架橋されたことを特徴とする架橋体。

【化1】



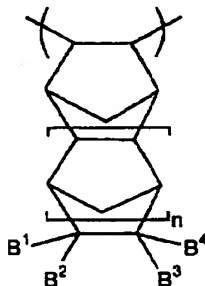
..... (1)

【式(1)中、A¹～A⁴はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、または、



で表されるアルコキシシリル基、アリロキシシリル基またはこれらの加水分解・縮合残基を示し、A¹～A⁴の少なくとも一つはアルコキシシリル基、アリロキシシリル基またはこれらの加水分解・縮合残基を示す。ここで、R¹、R²はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数1～20の炭化水素基を示し、R³は炭素数1～10のアルキル基、アルケニル基、アリール基またはシクロアルキル基を示し、R⁴は水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～20の炭化水素基を示し、f、hは0～5の整数、gは1～3の整数を示す。また、Yは-CH₂-または-O-を示し、mは0または1を示す。]

【化2】



..... (2)

【式(2)中、B¹、B²、B³、B⁴はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アルケニル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン化炭化水素基、または-(CH₂)ₓで表される極性基を示す。ここで、Xは-C(O)OR⁵、または-

OC(O)R⁶であり、R⁵、R⁶は炭素数1～20のアルキル基、アルケニル基、アリール基、シクロアルキル基、またはこれらのハロゲン置換基、jは0～5の整数を示す。また、B¹～B⁴にはB¹とB²またはB³とB⁴で形成されるアルキリデニル基、B¹とB³、B¹とB⁴、またはB²とB⁴で形成されるシクロアルキレン基、シクロアルケニレン基も含まれる。nは0から2の整数を示す。]

【請求項2】 さらに、下記一般式(3)で示される繰り返し単位(c)を含む環状オレフィン系付加型共重合体がシロキサン結合で架橋された請求項1記載の架橋体。



【式(3)中、R⁷は水素原子、炭素数1～20のアリール基またはアルキル置換アリール基、またはトリアルキルシリル基を示す。]

【請求項3】 25℃のトルエンで測定される膨潤度が500%未満である請求項1または2に記載の架橋体。

【請求項4】 環状オレフィン系付加型共重合体のガラス転移温度が200℃以上である請求項1～3いずれか1項記載の架橋体。

【請求項5】 成形体の形態がフィルムまたはシート形状である請求項1～4いずれか1項記載の架橋体。

【請求項6】 上記一般式(1)で示される繰り返し単位(a)と上記一般式(2)で示される繰り返し単位(b)を含む環状オレフィン系付加型共重合体および/または上記一般式(1)で示される繰り返し単位(a)と上記一般式(2)で示される繰り返し単位(b)と上記一般式(3)で示される繰り返し単位(c)を含む環状オレフィン系付加型共重合体、ならびに50℃以上に加熱することにより酸として作用する化合物を含むことを特徴とする架橋用組成物。

【請求項7】 請求項6記載の環状オレフィン系付加重合体、ならびに水または水蒸気の下で50℃以上に加熱することで加水分解して酸として作用する化合物を含むことを特徴とする架橋用組成物。

【請求項8】 水または水蒸気の下で50℃以上に加熱することで加水分解して酸として作用する化合物が、亜リン酸エステル化合物および/または次亜リン酸エステル化合物である請求項7記載の架橋用組成物。

【請求項9】 亜リン酸エステル化合物が、亜リン酸トリエステル化合物である請求項8記載の架橋用組成物。

【請求項10】 テトラアルコキシシラン化合物、トリアルコキシシラン化合物およびこれらのアルコキシシラン化合物の縮合体の群から選ばれた少なくとも1種の化合物が配合された請求項6～9いずれか1項記載の架橋用組成物。

【請求項11】 シリカ、アルミナ、ジルコニアおよびチタニアの群から選ばれた少なくとも1種の金属酸化物が配合された請求項6～10いずれか1項記載の架橋用

組成物。

【請求項 1 2】 請求項 6 ～ 1 1 いずれか 1 項に記載の架橋用組成物を、5 0℃以上の、熱水または水蒸気の下でシロキサン結合を形成させて架橋させることを特徴とする、請求項 1 ～ 5 いずれか 1 項に記載の架橋体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルコキシシラン官能基を有する環状オレフィン系付加型共重合体の架橋体、架橋用組成物および架橋体の製造方法に関する。さらに詳しくは、光学透明性、耐溶剤性、寸法安定性、高耐熱性に優れ、金属、無機材料への接着性に優れ、光学透明材料、電子材料部品、電子材料用コーティング剤、バインダーとして好適なアルコキシシラン官能基を有する環状オレフィン系付加型共重合体をシロキサン結合を形成して架橋させた架橋体、当該環状オレフィン系付加型共重合体を含む架橋用組成物および架橋体の製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】近年、軽量化、小型化・高密度化の要求に伴い、従来無機ガラスが用いられていた光学部品、液晶表示素子部品の分野で光学透明な樹脂への代替化が進んでいる。しかし、光学透明性以外に、耐熱性、耐薬品性、寸法安定性、接着・密着性などにおいて、樹脂材料のさらなる改良が求められている。これまでに、透明性に優れた材料としては、環状オレフィン化合物の開環重合体およびその水素化物が知られているが、ガラス転移温度が 2 0 0℃以下であることが多く、耐熱性の点でガラス代替品としては不十分である。これに対し、特開平 4 - 6 3 8 0 7 号公報、特開平 8 - 1 9 8 9 1 9 号公報、特表平 9 - 5 0 8 6 4 9 号公報、および特表平 1 1 - 5 0 5 8 8 0 号公報などで報告されているノルボルネン系化合物の付加型共重合体は、2 0 0℃以上のガラス転移温度を持ち、かつ透明性に優れた樹脂であることが多い。しかし、これらの付加(共)型重合体は、架橋点を含まないため、架橋反応することが困難であり、寸法安定性、耐溶剤性・耐薬品性に劣る。

【0 0 0 3】特開 2 0 0 1 - 9 8 0 2 6 号公報では、架橋点として重合体にヒドロキシ基などの官能基を導入し、マレイン酸などのジカルボン酸やエポキシ樹脂などの多官能の架橋剤により重合体を架橋させる手法が報告されている。しかし、この方法で得られる架橋フィルムでは、寸法安定性、耐溶剤性・耐薬品性の改良が不十分である。これらの物性を改善するためには、架橋剤を用いずに、重合体に導入した官能基どうしを直接結合させる必要がある。この 1 つの手法として、重合体に不飽和二重結合を導入し、過酸化物により架橋させる手段があるが、重合体の酸化劣化防止のために添加する酸化防止剤と過酸化物とが反応してしてしまうため、十分な架橋

密度を得ることができないと同時に重合体の耐酸化劣化性が低下してしまう。紫外光照射により不飽和二重結合を架橋させる手法もあるが、高い架橋密度を達成させるために強い光を照射すると、酸化劣化による重合体の黄変が起こり、透明性の低下を招く。

【0 0 0 4】これに対し、アルコキシシラン官能基を重合体に導入し、加水分解、縮合させることで重合体をシロキサン結合で架橋させる方法は、これら重合体に添加する酸化防止剤への影響が少ない方法である。米国特許第 5, 9 1 2, 3 1 3 明細書では、アルコキシシラン官能基を含むノルボルネン系付加型(共)重合体を 3 0 0℃に加熱して得られる架橋体、および架橋化による耐溶剤性の向上などについて述べられている。しかし、この手法では、酸素下で 3 0 0℃まで加熱することで重合体の酸化劣化が起こることが問題である。また、国際特許公開 W O 9 8 / 2 0 3 9 4 号公報では、アルコキシシラン官能基を含むノルボルネン系付加型共重合体と酸発生の光開始剤からなる組成物、およびスピコートした薄膜への紫外光の照射による架橋体の形成について記述している。しかし、強い紫外光の照射は、重合体の黄変色などを招くことが多い。また、薄膜より厚いフィルムやシートなどを架橋させる場合には、この手法では全体を均一に架橋させることが困難となる。さらに、光酸発生剤を用いた場合には、貯蔵時、およびキャスト時の架橋を防ぐため、紫外線を遮断するための特殊な環境を整える必要があるため、より簡便な架橋手段が求められている。

【0 0 0 5】これらの問題点に加え、上記の米国特許第 5, 9 1 2, 3 1 3 号明細書と国際特許公開 W O 9 8 / 2 0 3 9 4 号公報では、重合体の架橋をより高密度化する手法や、高密度化されることによる耐溶剤性などの物性の変化については述べられておらず、シリコン基板上での薄膜架橋の記述に限られている。このように、ガラス代替材料として要求される、高い耐溶剤性、高い寸法安定性などの物性を実現するためには、架橋をより高密度化させる手法を開発する必要がある。

【0 0 0 6】一方、環状オレフィン系付加型(共)重合体のようなガラス転移温度が 2 0 0℃以上である重合体をシロキサン架橋する場合には、既知の架橋触媒では、成形時に架橋反応が進行してしまうため、成形加工が困難となることが多い。すなわち、シロキサン結合を生成する触媒として知られている、塩酸などの酸触媒、エチルアミンなどのアミン触媒、チタニウムやスズなどの金属触媒などを用いた場合、キャスト法によるシート、フィルムなどへの成形では、溶媒を除去する工程で重合体が架橋(ゲル化)してしまうため、多くの場合、成形体の表面にシワがよってしまい、平坦なものが得られにくい。また、架橋反応の進行を抑制する手段が無いため、成形加工前の重合体溶液の貯蔵安定性が悪い点も問題である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記課題を解決すべくなされたものであり、高い透明性を有し、耐熱性、寸法安定性、耐溶剤性、耐薬品性あるいは他素材との接着・密着性の優れた、架橋密度の高い環状オレフィン系付加型共重合体の架橋体を提供するものである。また、環状オレフィン系付加型共重合体を含む貯蔵安定性に優れ、成形が容易な架橋用組成物を提供するものである。さらに、架橋体に含まれる環状オレフィン系付加型共重合体を実質的に酸化劣化しない架橋体の製造方法

【0008】

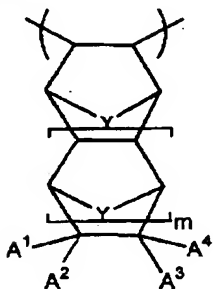
【課題を解決するための手段】本発明は、下記(I)または(II)のアルコキシシラン官能基を有する環状オレフィン系付加型共重合体を、シロキサン結合で架橋した架橋体に関する。また、本発明は、下記(I)および/または(II)のアルコキシシラン官能基を有する環状オレフィン系付加型共重合体と、加熱することによって酸として作用する化合物とを含む架橋用組成物に関する。上記架橋用組成物には、テトラアルコキシシラン化合物、トリアル

コキシシラン化合物およびこれらのアルコキシシラン化合物の縮合体の群から選ばれた少なくとも1種の化合物や、シリカ、アルミナ、ジルコニアおよびチタニアの群から選ばれた少なくとも1種の金属酸化物が配合されていてもよい。次に、本発明は、50℃以上の、熱水または水蒸気存在下で、前記架橋用組成物中にシロキサン結合を形成させて架橋する架橋体の製造方法に関する。

【0009】(I)下記一般式(1)で示される繰り返し単位(a)と下記一般式(2)で示される繰り返し単位(b)を含む環状オレフィン系付加型共重合体(以下、「共重合体I」という)。

【0010】

【化3】



..... (1)

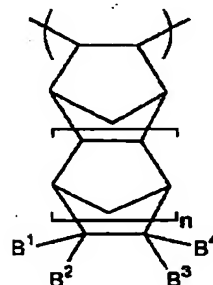
【0011】【式(1)中、A¹~A⁴はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1~20の炭化水素基、または、
- (CR¹R²)₃Si(OR³)₂R⁴₍₃₋₂₎、
- (CR¹R²)₃Si(R³R⁴)OSi(OR³)₂R⁴₍₃₋₂₎、
- (CR¹R²)₃C(O)O(CH₃)₂Si(OR³)₂

R⁴₍₃₋₂₎

で表されるアルコキシシリル基、アリロキシシリル基またはこれらの加水分解・縮合残基を示し、A¹~A⁴の少なくとも一つはアルコキシシリル基、アリロキシシリル基またはこれらの加水分解・縮合残基を示す。ここで、R¹、R²はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数1~20の炭化水素基を示し、R³は炭素数1~10のアルキル基、アルケニル基、アリール基またはシクロアルキル基を示し、R⁴は水素原子、ハロゲン原子または炭素数1~20の炭化水素基を示し、f、hは0~5の整数、gは1~3の整数を示す。また、Yは-CH₂-または-O-を示し、mは0または1を示す。]

【0012】

【化4】



..... (2)

【0013】【式(2)中、B¹、B²、B³、B⁴はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アルケニル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン化炭化水素基、または-(CH₂)_jXで表される極性基を示す。ここで、Xは-C(O)OR⁵、または-O-C(O)R⁶であり、R⁵、R⁶は炭素数1~20のアルキル基、アルケニル基、アリール基、シクロアルキル基、またはこれらのハロゲン置換基、jは0~5の整数を示す。また、B¹~B⁴にはB¹とB²またはB³とB⁴で形成されるアルキリデニル基、B¹とB³、B²とB⁴、またはB³とB⁴で形成されるシクロアルキレン基、シクロアルケニレン基も含まれる。nは0から2の整数を示す。]

【0014】(II)上記一般式(1)で示される繰り返し単位(a)と上記一般式(2)で示される繰り返し単位(b)および下記一般式(3)で示される繰り返し単位(c)を含む環状オレフィン系付加型共重合体(以下、「共重合体II」という)。

【0015】

- (CH₂-CHR⁷) - (3)

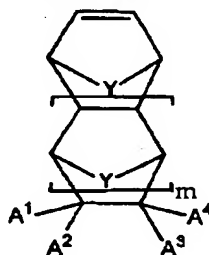
【式(3)中、R⁷は水素原子、炭素数1~20のアリール基またはアルキル置換アリール基、またはトリアルキルシリル基を示す。]

【0016】

【発明の実施の形態】本発明のアルコキシシラン官能基を有する環状オレフィン系付加型共重合体の架橋体は、上記共重合体Iおよび/または共重合体IIがシロキサン

結合で架橋されたものである。

【0017】以下、本発明のアルコキシシラン官能基を有する環状オレフィン系付加型共重合体の架橋体について、さらに具体的に説明する。本発明の共重合体Iおよび共重合体IIに用いられる一般式(1)で示される繰り



【0019】【式(1)′中、A′～A′、Y、およびmは上記式(1)に示すものと同一である。】

【0020】このような「特定の環状オレフィン

(1)」の具体例としては、5-トリメトキシシリル-2-ノルボルネン、5-トリメトキシシリル-7-オキサー-2-ノルボルネン、5-ジメトキシクロロシリル-2-ノルボルネン、5-ジメトキシクロロシリル-7-オキサー-2-ノルボルネン、5-メトキシクロロメチルシリル-2-ノルボルネン、5-ジメトキシクロロシリル-2-ノルボルネン、5-メトキシヒドリドメチルシリル-2-ノルボルネン、5-ジメトキシヒドリドシリル-2-ノルボルネン、5-メトキシジメチルシリル-2-ノルボルネン、5-トリエトキシシリル-2-ノルボルネン、5-トリエトキシシリル-7-オキサー-2-ノルボルネン、5-ジエトキシクロロシリル-2-ノルボルネン、5-エトキシクロロメチルシリル-2-ノルボルネン、5-ジエトキシヒドリドシリル-2-ノルボルネン、5-エトキシジメチルシリル-2-ノルボルネン、5-エトキシジエチルシリル-7-オキサー-2-ノルボルネン、5-プロボキシジメチルシリル-2-ノルボルネン、5-トリプロボキシシリル-2-ノルボルネン、5-トリフェノキシシリル-2-ノルボルネン、5-トリメトキシシリルメチル-2-ノルボルネン、5-(2-トリメトキシシリル)エチル-2-ノルボルネン、5-(2-ジメトキシクロロシリル)エチル-2-ノルボルネン、5-(1-トリメトキシシリル)エチル-2-ノルボルネン、5-(2-トリメトキシシリル)プロピル-2-ノルボルネン、5-(1-トリメトキシシリル)プロピル-2-ノルボルネン、5-トリエトキシシリルエチル-7-オキサー-2-ノルボルネン、5-ジメトキシメチルシリルメチル-2-ノルボルネン、5-トリメトキシプロピルシリル-2-ノルボルネン、5-トリエトキシシロキシージメチルシリル-2-ノルボルネン、8-トリエトキシシリル-3-テトラシクロ

[4. 4. 0. 1^{1,5}. 1^{1,10}] ドデセン、8-メチルジメトキシシリル-3-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{1,5}. 1^{1,10}] ドデセン、8-トリエトキシシロキシー

返し単位(a)は、下記一般式(1)′で示される環状オレフィン(以下、「特定の環状オレフィン(1)」という)の付加重合により形成することができる。

【0018】

【化5】

.....(1)′

ジメチルシリル-3-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{1,5}. 1^{1,10}] ドデセン、5-トリメトキシシロキシージメチルシリル-2-ノルボルネン、5-トリエトキシシロキシージメチルシリル-2-ノルボルネン、5-メチルジメトキシシロキシージメチルシリル-2-ノルボルネン、5-ノルボルネン-2-カルボン酸トリメトキシシリルプロピル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸トリエトキシシリルプロピル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸ジメトキシメチルシリルプロピル、2-メチル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸トリメトキシシリルプロピル、2-メチル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸トリエトキシシリルプロピル、5-メチル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸ジメトキシメチルシリルプロピル、などが挙げられる。

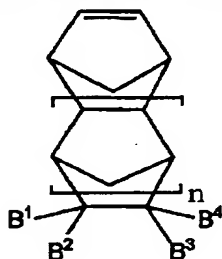
【0021】繰り返し単位(a)の環状オレフィン系付加型共重合体中の割合は、0.2~30モル%、好ましくは0.5~20モル%、さらに好ましくは1.0~10モル%である。繰り返し単位(a)の環状オレフィン系付加型共重合体中の割合が0.2モル%未満では、架橋体の形成が困難となり、一方、割合が30モル%を超えると、耐吸湿性、寸法安定性が低下する。

【0022】なお、一般式(1)で表される繰り返し単位(a)を形成する他の方法としては、トリクロロシリル基、ジクロロアルキルシリル基を有する環状オレフィン(以下、「特定の環状オレフィン(2)」という)を付加共重合したのち、得られた共重合体中のトリクロロシリル基、またはジクロロアルキルシリル基をアルカリ金属のアルコキシド化合物またはアリロキシド化合物と反応させる、あるいはアミン化合物の存在下でアルコールまたはフェノール類と反応させる方法を挙げることができる。

【0023】このような「特定の環状オレフィン(2)」の具体例としては5-トリクロロシリル-2-ノルボルネン、5-トリクロロシリル-7-オキサー-2-ノルボルネン、5-ジクロロメチルシリル-2-ノル

ボルネン、5-ジクロロエチルシリル-2-ノルボルネン、5-ノルボルネン-2-カルボン酸トリクロロシリルプロピル、2-メチル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸トリクロロシリルプロピル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸ジクロロメチルシリルプロピル、などが挙げられる。

【0024】本発明の共重合体Iおよび共重合体IIにお



【0026】〔式(2)′中、 $B^1 \sim B^4$ 、および n は一般式(2)と同一である。〕

【0027】このような「特定の環状オレフィン

(3)」の具体例としては、2-ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-プロピル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、5-ペンチル-2-ノルボルネン、5-ヘキシル-2-ノルボルネン、5-ヘプチル-2-ノルボルネン、5-オクチル-2-ノルボルネン、5-デシル-2-ノルボルネン、5-ドデシル-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-アリル-2-ノルボルネン、5-ブテニル-2-ノルボルネン、5-メチリデン-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5、6-ジメチル-2-ノルボルネン、5-メチル、5-エチル-2-ノルボルネン、5、6-ベンゾ-2-ノルボルナジエン

5-フェニル-2-ノルボルネン、2、5-ノルボルナジエン、2、5-ノルボルナジエン、5-メチル-2、5-ノルボルナジエン、5-シクロヘキシル-2-ノルボルネン、5-フロロ-2-ノルボルネン、5-クロロ-2-ノルボルネン、5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸エチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸ブチル、2-メチル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル、2-メチル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸エチル、2-メチル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸プロピル、2-メチル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸ブチル、2-エチル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル、2-メチル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸トリフロロエチル、2-メチル-5-ノルボルネン-2-イル酢酸エチル、5-ノルボルネン-2-スピロ-N-フェニルスクシンイミド、5-ノルボルネン-2-スピロ-N-シクロヘキシルスクシンイミド、5-ノルボルネン-2-スピロ-N-メチルスクシンイミド、5-ノ

いて、一般式(1)で示される繰り返し単位(a)とともに用いられる一般式(2)で示される繰り返し単位(b)は、下記一般式(2)′に示す環状オレフィン(以下、「特定の環状オレフィン(3)」という。)を付加共重合することにより形成される。

【0025】

【化6】

..... (2)′

ルボルネン-2、3-N-フェニルジカルボキシイミド、5-ノルボルネン-2、3-N-シクロヘキシルジカルボキシイミド、アクリル酸2-メチル-5-ノルボルネン、メタクリル酸2-メチル-5-ノルボルネン、5-ノルボルネン-2、3-ジカルボン酸ジメチル、5-ノルボルネン-2、3-ジカルボン酸ジエチル、3-トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]デセン、3、7-トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]デカジエン(ジシクロペンタジエン)、3-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデセン、8-メチル、3-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデセン、8-エチリデン-3-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデセン、8-メチル-8-メトキシカルボニル-3-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデセン、8-メチル-8-エトキシカルボニル-3-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデセン、などを挙げるができる。

【0028】上記繰り返し単位(b)を形成する上記一般式(2)′に示す化合物は、1種単独または2種以上を組み合わせて用いることができる。繰り返し単位

(b)の本発明の環状オレフィン系付加型共重合体中の割合は、全繰り返し単位中、70~99.8%、好ましくは80~99.5%、さらに好ましくは90~99モル%である。(b)の割合が70モル%未満では、ガラス転移温度が低下することがあり、一方、99.8モル%を超えると、架橋が困難となる。

【0029】なお、上記一般式(2)′で示される環状オレフィンの中の特定のものを使用し変性することにより、一般式(1)で表される繰り返し単位(a)を形成することもできる。例えば、ノルボルナジエン化合物、アルケニル置換基を有する化合物およびビニリデン置換基を有する化合物の群から選ばれた少なくとも1種

(以下、「特定の環状オレフィン(4)」という)を付加共重合した後、得られた共重合体中の不飽和二重結合と、Si-H結合をもつアルコキシシラン化合物をP

t、Rh、Ruなどの化合物を触媒としてヒドロシリル化反応させる方法を挙げることができる。

【0030】このような「特定の環状オレフィン

(4)」の具体例としては、2, 5-ノルボルナジエン、7-オキサ-2, 5-ノルボルナジエン、5-メチル-2, 5-ノルボルナジエン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-ビニル-7-オキサ-2-ノルボルネン、5-アリル-2-ノルボルネン、5-ブテニル-2-ノルボルネン、5-メチリデン-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-エチリデン-7-オキサ-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、8-エチリデン-3-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデセン、などが挙げられる。

【0031】Si-H結合をもつアルコキシシラン化合物の具体例としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、ジメトキシシラン、ジエトキシシラン、ジメトキシシクロロシラン、ジエトキシシクロロシラン、ジメトキシメチルシラン、ジエトキシメチルシラン、ジメトキシフェニルシラン、ジエトキシフェニルシラン、モノメトキシジメチルシラン、モノエトキシジメチルシラン、モノエトキシジエチルシラン、などが挙げられる。

【0032】また、ヒドロシリル化反応触媒としては、 $H_2PtCl_6 \cdot H_2O$ 、 Pt/Al_2O_3 、 $RhCl(PPh_3)_3$ 、 Rh/Al_2O_3 、 $RuCl_3$ 、 $IrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $NiCl_2$ 、および $TiCl_4$ などが挙げられる。

【0033】本発明の共重合体IIにおいて、一般式(1)で示される繰り返し単位(a)および一般式(2)で示される繰り返し単位(b)とともに用いられる、一般式(3)で示される繰り返し単位(c)は、特定の α -オレフィンと特定の環状オレフィン(1)～(4)とを付加重合することによって形成される。特定の α -オレフィンの具体例として、エチレン、スチレン、p-メチルスチレン、o-メチルスチレンなど挙げられるが、エチレン、スチレンが好ましい。繰り返し単位(c)の環状オレフィン系付加型共重合体中の割合は、全繰り返し単位中、0～40モル%、好ましくは、0～20モル%である。繰り返し単位(c)の割合が40モル%を超えると、環状オレフィン系付加型共重合体のガラス転移温度が低くなり、耐熱性が低下する。

【0034】本発明の共重合体Iは、以下の触媒を用いて重合することにより得られる。

$[Pd(CH_3CN)_4]$ 、 $[BF_4]$ 、 $[Pd(PhCN)_4]$ 、 $[SbF_6]$ 、

Iとメチルアルモキサン「以下、MAOと略す」

Iと $AgSbF_6$ 、Iと $AgBF_4$ 、

【ここで、「I」はジ- μ -クロロ-ビス(6-メトキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-エンド-5 σ , 2

π)Pdを示す。]

$[(\eta^3\text{-アリール})PdCl]$ 、と $AgSbF_6$ 、 $[(\eta^3\text{-アリール})PdCl]$ 、と $AgBF_4$ 、 $[(\eta^3\text{-クロチル})Pd(\text{シクロオクタジエン})]$ 、 $[PF_6]$ 、 $[(1, 5\text{-シクロオクタジエン})Pd(CH_3)(Cl)]$ と PPh_3 と $NaB[3, 5\text{-(CF}_3)_2C_6H_3]$ 、 $[(\eta^3\text{-クロチル})Ni(\text{シクロオクタジエン})]$ 、 $[B((CF_3)_2C_6H_4)_4]$

$[NiBr(NPMe_2)_3]$ 、とMAO、Ni(オクトエート)、とMAO、Ni(オクトエート)、と $B(C_6F_5)_3$ 、と $AlEt_3$ 、Ni(オクトエート)、と $HSbF_6$ の反応物と $BF_3 \cdot Et_2O$ と $AlEt_3$ 、Ni(オクトエート)、と $HSbF_6$ の反応物と $BF_3 \cdot Et_2O$ と $AlEt_3$ の反応物、Ni(オクトエート)、と $HSbF_6$ の反応物と $AlEt_3F$ 、Ni(オクトエート)、と $HSbF_6$ の反応物と $AlEt_3F_2$ 、Ni(ナフトエート)、と $HSbF_6$ の反応物と $BF_3 \cdot Et_2O$ と $AlBu_3$ 、Ni(ナフトエート)、と $HSbF_6$ の反応物と $B(C_6F_5)_3$ 、と $AlEt_3$ の反応物、Ni(オクトエート)、と $Ph_3C \cdot B(C_6F_5)_3$ 、と $AlEt_3$ 、Toluene $\cdot Ni(C_6F_5)_3$ 、

Co(ネオデカノエート)とMAOなどの周期律表8族のNi、Pd、Coなどのカチオン錯体またはカチオン錯体を形成する触媒。

【0035】本発明の共重合体IIは、T. R. Younkinら、Science, 287, 460 (2000)に記載のNiイミン錯体を用いての重合方法や、「特定の環状オレフィン

(3)」の中でエステル基を含まない化合物と必要に応じて用いられるO、N原子を含まない「特定の環状オレフィン(2)」の化合物と α -オレフィン、特にエチレンとの共重合をTi、Zr、Hfなどから選ばれた化合物とフッ素化ボロン化合物-トリアルキルアルミニウムまたはメチルアルモキサンからなる触媒を用いて共重合した後、「特定の環状オレフィン(2)」に由来する構造単位のハロゲン化シリル基のハロゲン原子をアルコキシ化する方法により得られる。

【0036】本発明の共重合体の重合反応の溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ブテン、2-メチルブテンなどの脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、シクロペンタン、メチルシクロペンタンなどの脂環式炭化水素、トルエン、ベンゼン、キシレン、メシチレンなどの芳香族炭化水素、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、酢酸エチル、酢酸ブチル、 γ -ブチロラクトン、ニトロメタンなどの極性溶媒から1種または2種以上選ばれて用いられる。

【0037】以下に、本発明の共重合体Iあるいは共重合体IIを得る方法の概要を例示するが、必ずしもこの例示に限定されるものではない。すなわち、窒素、またはアルゴン雰囲気下で、反応容器に溶媒と環状オレフィンからなるモノマーと分子量調節剤を仕込み、 $-20^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲の温度に重合系を設定する。次に、上記触媒成分を添加して $-20^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲で重合を行う。溶媒/モノマーの重量比は1～20の範囲で行わ

れる。分子量の調節は、重合触媒の量と α -オレフィン、水素、ジフェニルジヒドロシランなどの分子量調節剤の添加量、重合体への転化率および重合温度によって、目的とする分子量に調節される。重合の停止は、水、アルコール、有機酸、炭酸ガスなどから選ばれた化合物により行われる。重合体溶液にマレイン酸、フマル酸、シュウ酸から選ばれた酸の水/アルコール混合物を添加して、触媒残さは重合体溶液から分離・除去される。重合体は、重合体溶液をメタノール、エタノール、イソプロパノールなどから選ばれたアルコール中に入れて、凝固し、減圧乾燥することにより得られる。この工程で重合体溶液に残存する未反応モノマーも除去される。

【0038】本発明の共重合体IまたはIIは、 α -ジクロロベンゼンを溶媒とするゲル・パーミエーションクロマトグラフィーで測定されるポリスチレン換算の数平均分子量が好ましくは10,000~1,000,000、さらに好ましくは50,000~500,000である。また、ポリスチレン換算の重量平均分子量は、好ましくは15,000~1,500,000、さらに好ましくは70,000~700,000である。ポリスチレン換算の数平均分子量が10,000未満、重量平均分子量が15,000未満であると、破壊強度が不十分となることがある。一方、ポリスチレン換算の数平均分子量が1,000,000を超え、重量平均分子量が1,500,000を超えると、環状オレフィン系共重合体の溶液を用いて、キャストしてシートまたはフィルム状の基板を作製するとき溶液粘度が高くなり、うねり、そりなどがない平滑性のよい、シート、フィルムの作製が困難となることがある。また、上記のようにして得られた本発明の共重合体Iあるいは共重合体IIのガラス転移温度は、好ましくは200℃以上、さらに好ましくは250℃~400℃である。200℃未満であると、架橋するときの熱負荷に対して変形を生じることがある。

【0039】本発明のアルコキシシラン官能基を含む環状オレフィン系付加型共重合体の架橋反応は、酸触媒により進行する。酸触媒としては、加熱分解により酸を発生する化合物、あるいは熱水または水蒸気存在下で加水分解することにより酸を発生する化合物の中から選ばれた、少なくとも1種以上の化合物が用いられる。熱分解、あるいは加水分解の進行する温度は、50℃以上、好ましくは80℃以上、さらに好ましくは100℃以上である。

【0040】加熱分解により酸を発生する化合物としては、ベンジルスルホニウム塩、ベンジルアンモニウム塩、ベンジルホスホニウム塩、ヒドラジニウム塩などが挙げられる。

【0041】一方、加水分解により酸を発生する化合物としては、亜リン酸エステル、次亜リン酸エステル、イ

ミノホスホナート、有機カルボン酸エステル、有機スルホン酸エステル、有機スルフィン酸などを挙げることができる。これらのうちでも、貯蔵安定性の点から亜リン酸エステルおよび次亜リン酸エステルが好ましい。

【0042】亜リン酸エステルには、モノエステル、ジエステル、およびトリエステルの3種があるが、室温から100℃付近までの範囲では、トリエステルは中性、モノおよびジエステルは極めて弱い酸性であることが多く、架橋触媒としての作用は弱い。一方、高温に加熱した条件下では、モノおよびジエステルは酸性度のより強い互変異体へと異性化することが知られている。また、トリエステルは、熱水または水蒸気存在下で加水分解を受け、モノあるいはジエステルに変化することで酸としての機能が発現する。次亜リン酸エステルの場合もこれと同様であり、中性を示すジエステルが加水分解を受け、高温で酸性を示すモノエステル、および次亜リン酸へと変換される。この反応機構により、熱水および水蒸気存在下で、亜リン酸エステルおよび次亜リン酸エステルの架橋触媒機能が発現すると考えられる。

【0043】亜リン酸エステルまたは次亜リン酸エステルは、ヒドロキシ基を有する有機化合物と亜リン酸または次亜リン酸と反応させることにより得られる。亜リン酸または次亜リン酸と反応させる、ヒドロキシ基を有する有機化合物としては、炭素数1~40の飽和あるいは不飽和の脂肪族炭化水素にヒドロキシ基が1個以上置換したアルコール、炭素数5~40の飽和あるいは不飽和の脂環族炭化水素にヒドロキシ基が1個以上置換したアルコール、および炭素数6~40の、アルキル基置換あるいは無置換の芳香族炭化水素にヒドロキシ基が1個以上置換したフェノールなどが挙げられる。

【0044】これらヒドロキシ基を有する有機化合物化合物と亜リン酸の反応により形成される亜リン酸エステルの具体例としては、

〔亜リン酸トリエステルの具体例〕トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリプロピルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリヘキシルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリノニルフェニルホスファイト、トリステアリルホスファイト、ジフェニルオクチルホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、フェニルジデシルホスファイト、(テトラフェニル)ジプロピレングリコールジホスファイト

(テトラフェニル)テトラ(トリデシル)ペンタエリスリトールテトラホスファイト

テトラ(トリデシル)-4,4'-イソプロピリデンジフェニルジホスファイト

ビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-*n*-ミルフェニル)ペン

タエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジエチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアシルペンタエリスリトールジホスファイト、2, 2-メチレンビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、トリ(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ジ-*n*-ニルフェニル)ホスファイト、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ジトリデシルホスファイト-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、ビス(トリデシル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアシルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メトキシカルボニルエチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-オクタデシルオキシカルボニルエチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、

【0045】[亜リン酸ジエステルの具体例] ジメチルホスファイト、ジエチルホスファイト、ジプロピルホスファイト、ジブチルホスファイト、ジヘキシルホスファイト、ジオクチルホスファイト、ジデシルホスファイト、ジラウリルホスファイト、ジオレイルホスファイト、ジフェニルホスファイト、フェニルオクチルホスファイト、フェニルデシルホスファイト、

【0046】[亜リン酸モノエステルの具体例] メチルホスファイト、エチルホスファイト、プロピルホスファイト、ブチルホスファイト、ヘキシルホスファイト、オクチルホスファイト、デシルホスファイト、フェニルホスファイト、などが挙げられる。

【0047】一方、次亜リン酸エステルの具体例としては

[次亜リン酸ジエステルの具体例] ジメチルフェニルホスホナイト、ジエチルフェニルホスホナイト、ジプロピルフェニルホスホナイト、ジブチルフェニルホスホナイト、ジヘキシルフェニルホスホナイト、ジオクチルフェニルホスホナイト、ジデシルフェニルホスホナイト、メチルジフェニルホスホナイト、エチルジフェニルホスホナイト、プロピルジフェニルホスホナイト、ブチルジフェニルホスホナイト、ヘキシルジフェニルホスホナイト、オクチルジフェニルホスホナイト、デシルジフェニルホスホナイト、ビス[ビス(2, 4-ジ-*t*-ブチル-5-メチルフェノキシ)ホスフィノ]ビフェニル、ビス[ビス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェノキシ)ホスフィノ]ビフェニル、

【0048】[次亜リン酸モノエステルの具体例] メチルフェニルホスフィネート、エチルフェニルホスフィネート、プロピルフェニルホスフィネート、ブチルフェニルホスフィネート、ヘキシルフェニルホスフィネート、オクチルフェニルホスフィネート、デシルフェニルホスフィネート、などが挙げられる。

【0049】亜リン酸エステルおよび次亜リン酸エステ

ルのうち、触媒活性および貯蔵安定性の両面をから好ましいのは、亜リン酸エステルであり、さらに好ましいのは亜リン酸トリエステルである。

【0050】また、加水分解により酸を発生する他の化合物としては、下記の例が挙げられる。

[有機カルボン酸エステルの具体例] 酢酸-プロピルエステル、酢酸-ブチルエステル、酢酸-アミルエステル、プロピオン酸-プロピルエステル、プロピオン酸-ブチルエステル、プロピオン酸-アミルエステル、2-エチルヘキサン酸-プロピルエステル、2-エチルヘキサン酸-ブチルエステル、2-エチルヘキサン酸-アミルエステル、

【0051】[有機スルホン酸エステルの具体例] *p*-トルエンスルホン酸-エチルエステル、*p*-トルエンスルホン酸-プロピルエステル、*p*-トルエンスルホン酸-ブチルエステル、*p*-トルエンスルホン酸-アミルエステル、デカンスルホン酸-エチルエステル、デカンスルホン酸-プロピルエステル、デカンスルホン酸-ブチルエステル、デカンスルホン酸-アミルエステル

【0052】[有機スルフィン酸エステルの具体例] *p*-トルエンスルフィン酸-エチルエステル、*p*-トルエンスルフィン酸-プロピルエステル、*p*-トルエンスルフィン酸-ブチルエステル、*p*-トルエンスルフィン酸-アミルエステル、デカンスルフィン酸-エチルエステル、デカンスルフィン酸-プロピルエステル、デカンスルフィン酸-ブチルエステル、デカンスルフィン酸-アミルエステル

【0053】[イミノスルホナートの具体例] 2, 3, 4-トリヒドロナフチル-1-イミノ-N-フェニルスルホナート

【0054】これらの、加水分解して酸として作用する架橋触媒は、重合体100重量部当たり、0.001~10重量部の範囲で、好ましくは0.01~5.0重量部、さらに好ましくは0.05~2.0重量部の範囲で用いられる。架橋触媒の使用割合が0.001重量部未満では架橋触媒としての効果が不十分であり、一方、10重量部を超えて添加すると、得られる架橋体の透明性低下、加熱時の揮発成分の増加などが生じてしまい、好ましくない。

【0055】本発明の環状オレフィン系付加共重合体と混合および/または縮合して配合されてその組成物を形成する化合物としては、①テトラアルコキシシラン、トリアルコキシシラン、縮合体末端にシラノール、エポキシ、アルコキシシラン、アミノ基などの官能基を有する重合度5~5.0のアルコキシシラン化合物の縮合体や、②シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニアなどの無機粒子などが挙げられる。①および/または②を配合することにより、線膨張係数の小さい、すなわち寸法安定性の良いフィルムシートが得られる、という効果が得られる。これらのうち、テトラアルコキシシラン、トリアル

コキシシラン化合物は、配合後、本発明の環状オレフィン系付加共重合体の存在下で加水分解、縮合および架橋が行われる。

【0056】これらの組成物において、上記の配合される化合物の割合は、本発明の環状オレフィン系共重合体 100 重量部に対して、2~70 重量部の割合で、好ましくは 5~50 重量部配合される。配合される化合物の割合が 2 重量部未満では、フィルムまたはシートにした際、耐溶剤性、寸法安定性などの効果が少ない。一方、70 重量部を超えると、透明性が損なわれることが多い。これら組成物に配合される化合物である無機粒子、または配合された化合物が縮合などにより無機粒子を生成する場合は、その粒径が 100 nm 以下、好ましくは 10 nm 以下で重合体中に分散されることにより、組成物は光学的に透明でかつ耐熱性、寸法安定性のよいものとなる。

【0057】環状オレフィン系付加型共重合体の成形体は、キャスト法により得られる。すなわち、重合体と上記の架橋触媒を溶媒に溶解させた後、キャストして、薄膜、フィルム、シートなどに成形体とすることができる。キャスト溶媒として用いられる溶媒は、重合体の種類によりその溶解性が異なるが、炭化水素化合物、ハロゲン化炭化水素化合物、エーテル類、エステル類、ケトン類、アミン類、アミド類、アルコール類、フェノール類、スルフォキシド類などから 1 種または 2 種以上選んで用いられる。溶媒の量は、重合体 100 重量部当たり、1~10,000 重量部、好ましくは 10~5000 重量部の範囲で用いられる。

【0058】この成形体の架橋は、成形体を水あるいは水蒸気下で加熱して行われる。上記の架橋触媒を添加しない場合では、水蒸気下で加熱してもシロキサン結合は形成されず、全く架橋されない。また、重合体のアルコキシシラン含量に対して、十分、水が供給されないと、架橋が不十分なものになる。反応温度は、50℃以上、好ましくは 60℃~300℃の範囲で、さらに好ましくは 80℃~250℃で、特に好ましくは 100℃~200℃の範囲である。50℃未満の温度ではほとんど架橋されず、一方、300℃を超える温度では、重合体が熱分解する可能性が高まる。架橋反応の時間は、目的とする架橋の度合い、反応系の状態、重合体の種類、触媒の量、触媒の種類により適宜選択されるが、通常、1分~1,000 時間、好ましくは 5分~100 時間、さらに好ましくは 10分~50 時間である。

【0059】本発明の架橋体は、25℃のトルエンで測定される膨潤度が 500% 未満であることが好ましく、300% 未満であることがさらに好ましい。トルエン膨潤度が 500% 以上であるものでは、ガラス代替品として使用する場合、耐薬品性、耐溶剤性、加熱時の寸法安定性などが不十分である場合がある。なお、この膨潤度の測定は、後記する方法で測定した値である。架橋体の

膨潤度は、架橋触媒の量、反応温度、および反応時間により、容易に調整することができる。

【0060】なお、本発明の架橋体、および架橋用組成物には、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチル-6-ブチルフェノール)、2, 5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、などのフェノール系、ヒドロキノン系酸化防止剤を添加して、酸化安定性を向上させることができる。

【0061】本発明の架橋体は、ガラス代替品として、液晶表示基板に好適に用いられる。液晶基板上への TFT (薄膜トランジスタ) 形成での露光、現像、エッチングなどの工程で基板材料に要求される、耐熱性、耐洗浄液性、透明性、接着・密着性、寸法安定性やさらに液晶注入時の耐液晶性などを満足させることができる。また、本発明の環状オレフィン系付加型共重合体の架橋体を用いた光学透明材料は、優れた光学透明性、耐熱性、接着・密着性、耐吸湿性を有するので、導光板、偏光フィルム、液晶パネル、位相差フィルム、透明導電性フィルム、OHPフィルム、光ディスク、光ファイバー、レンズなどの電子部品、接着剤、コーティング材などにも用いられる。

【0062】

【実施例】以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら制限を受けるものでない。また、分子量、膨潤度、ガラス転移温度、耐液晶性、全光線透過率、溶液粘度は下記の方法で測定した。

【0063】(1) 重量平均分子量、数平均分子量
ウオーターズ (WATERS) 社製 150C 型ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 装置で東ソー (株) 製 H タイプカラムを用い、*o*-ジクロロベンゼンを溶媒として、120℃で測定した。得られた分子量は標準ポリスチレン換算値を示す。

(2) 金属原子量

(株) 日立製作所製 Z-9000 形原子吸光分光光度計を用い、ニッケルおよびアルミニウムの標準溶液 (和光純薬工業 (株)) により作成した検量線を基に、共重合体中の残存金属原子を定量した。

(3) トルエン膨潤度

厚さ 50~500 ミクロン、縦 2cm × 横 2cm のフィルムまたはシートを 25℃のトルエンに 3 時間浸漬し、浸漬前後の重量比から膨潤度を算出した。まったく膨潤しないものを 100% とした。

(4) ガラス転移温度

本発明の環状オレフィン系付加型共重合体のガラス転移

温度は、走査型示差熱量系(DSC)の測定では、不明確で測定されないことが多いため、動的粘弾性で測定される $Tan\delta$ (貯蔵弾性率 E' と損失弾性率 E'' との比 $E'/E''=Tan\delta$)のピーク温度で規定した。動的粘弾性の測定は、レオバイブロンDDV-01FP(オリエンテック株式会社製)を用い、測定周波数が10Hz、昇温速度が4℃/分、加振モードが単一波形、加振振幅が2.5μmの条件で行った。

(5) 全光線透過率

ASTM-D1003に準拠し、厚さ100μmのフィルムの全光線透過率を測定した。

(6) 線膨張係数

TMA(Thermal Mechanical Analysis)/SS6100(セイコーインスツルメント社製)を用いて、膜厚100μm、幅3mm、長さ10cmの試料を、チャック間距離10mmで固定し、室温から200℃程度まで一旦昇温して残留ひずみをとった後、室温から3℃/min.で昇温し、チャック間距離の伸びから線膨張率を求めた。

(7) 耐液晶性

厚さ50~500ミクロン、縦2cm×横2cmのフィルムまたはシートに対し、TFT用液晶(メルク社ZLI5081)を1滴(約20mg)滴下し、大気下150℃で1時間加熱した後のフィルム表面の変化を目視で評価した。

(8) フィルム状態

目視により、フィルムの透明性、フィルム表面の平坦性などを評価した。

(9) キャスト溶液の粘度測定

B型粘度計(東機産業株式会社製)を用い、25℃下で、溶液濃度がTSC(total solid content)=20%のトルエン溶液の粘度を測定した。

【0064】参考例1(共重合体aの合成)

単量体として2-ノルボルネン593.75ミリモル、5-トリエトキシ-2-ノルボルネン31.25ミリモル、溶媒としてトルエン500g、分子量調節剤(1,5-シクロオクタジエン)0.25ミリモルを容量1リットルの反応器に窒素下で仕込んだ。反応系を10℃にして、予めオクタン酸ニッケル[Ni(オクトエート)₂]と六フッ化アンチモン酸を-15℃でモル比1:1で反応させたニッケル化合物を0.25ミリモル、トリフルオロホウ素ジエチルエーテル錯体を2.25ミリモル、トリエチルアルミニウム2.5ミリモルを仕込み、重合を行った。30℃で1時間重合を行い、イソプロピルアルコールで重合を停止した。共重合体への添加率は95%であった。共重合体溶液に乳酸6gを加え、触媒成分と反応させた。共重合体溶液を4リットルのイソプロパノールに入れて共重合体を凝固し、未反応単量体と触媒残燐を除去した。凝固した共重合体を乾燥し、共重合体aを得た。共重合体aの270MHz¹H-NMRによる(3.8~4.0ppmのエトキシシリル基メチレ

ン吸収、溶媒はd化トルエン、TMS基準)分析で、5-トリエトキシシリル-2-ノルボルネンに由来する構造体の含有量は5.0モル%であった。また、共重合体aのポリスチレン換算の数平均分子量は87,000、重量平均分子量は211,000であった。重合体中残存ニッケルは0.1ppm以下、残存アルミニウムは1.6ppmであった。

【0065】参考例2(共重合体bの合成)

単量体として2-ノルボルネン562.5ミリモル、5-トリエトキシ-2-ノルボルネン62.5ミリモルとした以外は、実施例1と同様の方法で重合を行い、共重合体bを得た。共重合体bの270MHz¹H-NMRによる(4ppmのエトキシシリル基メチレン吸収、溶媒はd化トルエン、TMS基準)分析で、5-トリエトキシシリル-2-ノルボルネンに由来する構造体の含有量は9.9モル%であった。また、共重合体bのポリスチレン換算の数平均分子量は88,000、重量平均分子量は223,000であった。重合体中残存ニッケルは0.1ppm以下、残存アルミニウムは1.2ppmであった。

【0066】参考例3(共重合体cの合成)

単量体として2-ノルボルネン531.23ミリモル、5-トリエトキシ-2-ノルボルネン62.50ミリモル、8-メチル-8-メトキシカルボニル-3-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデセン31.25ミリモルとした以外は、実施例1と同様の方法で重合を行い、共重合体cを得た。共重合体cの270MHz¹H-NMRによる(4ppmのエトキシシリル基メチレン吸収、溶媒はd化トルエン、TMS基準)分析で、5-トリエトキシシリル-2-ノルボルネンに由来する構造体の含有量は9.9モル%であった。共重合体c中の8-メチル、8-メトキシカルボニル-3-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデセンに由来する構造体の割合は、赤外分析1730cm⁻¹の特性吸収による検量線から、4.9モル%であった。また、共重合体cのポリスチレン換算の数平均分子量は89,000、重量平均分子量は256,000であった。重合体中残存ニッケルは0.1ppm以下、残存アルミニウムも0.1ppm以下であった。

【0067】参考例4(共重合体dの合成)

単量体として2-ノルボルネン500ミリモル、5-トリエトキシ-2-ノルボルネン62.50ミリモル、スチレン62.50ミリモルとした以外は、実施例1と同様の方法で重合を行い、共重合体dを得た。共重合体dの270MHz¹H-NMRによる(4ppmのエトキシシリル基メチレン吸収、溶媒はd化トルエン、TMS基準)分析で、5-トリエトキシシリル-2-ノルボルネンに由来する構造体の含有量は9.9モル%であった。共重合体d中のスチレンに由来する構造体の割合は、赤外分析699cm⁻¹の特性吸収による検量線から、9.

9モル%であった。また、共重合体dのポリスチレン換算の数平均分子量は89,000、重量平均分子量は256,000であった。重合体中残存ニッケルは0.1ppm以下、残存アルミニウムも0.1ppm以下であった。

【0068】参考例5（共重合体eの合成）

単量体として3-トリシクロ[4.3.0.1^{1,4}]デセン562.5ミリモル、5-トリエトキシ-2-ノルボルネン62.5ミリモルとした以外は、実施例1と同様の方法で重合を行い、共重合体eを得た。共重合体eの270MHz ¹H-NMRによる（4ppmのエトキシシリル基メチレン吸収、溶媒はd化トルエン、TMS基準）分析で、5-トリエトキシシリル-2-ノルボルネンに由来する構造体の含有量は10.1モル%であった。また、共重合体eのポリスチレン換算の数平均分子量は92,000、重量平均分子量は233,000であった。重合体中残存ニッケルは0.1ppm以下、残存アルミニウムは1.0ppmであった。

【0069】実施例1

共重合体a10gを水分70ppmを含むトルエン40gに溶解して、共重合体100重量部に対して、酸化防止剤としてペンタエリスリチル-テトラキス〔3-（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕1.0重量部を添加した。架橋触媒として、トリブトキシホスファイト0.5重量部を添加後、この溶液をステンレス製シャーレに流し込み、40℃、3時間かけてキャストした。生成したフィルムを150℃で2時間乾燥させた後、150℃の水蒸気下で4時間熱処理した。その後、真空中230℃で1時間乾燥することにより、厚さ100μmの無色透明のフィルムを得た。フィルム作成条件および得られたフィルムの状態、膨潤度を表1に示す。

【0070】実施例2

水蒸気処理を120℃、2時間の条件で行ったこと以外は、実施例1と同条件下でフィルムを作成した。結果を

表1に示す。

【0071】実施例3

共重合体aの代わりに共重合体bを用いたこと以外は、実施例1と同条件下でフィルムを作成した。結果を表1に示す。

【0072】実施例4

共重合体aの代わりに共重合体cを用いたこと以外は、実施例1と同条件下でフィルムを作成した。結果を表1に示す。

【0073】実施例5

共重合体aの代わりに共重合体dを用いたこと以外は、実施例1と同条件下でフィルムを作成した。結果を表1に示す。

【0074】実施例6

共重合体aの代わりに共重合体eを用いたこと以外は、実施例1と同条件下でフィルムを作成した。結果を表1に示す。

【0075】比較例1

トリブトキシホスファイトを添加しなかった以外は、実施例1と同条件下でフィルムを作成した。この条件では、この場合にはほとんど架橋しなかった。結果を表1に示す。

【0076】比較例2

水蒸気処理を行わなかったこと以外は、実施例1と同条件下でフィルムを作成したが、この場合にはほとんど架橋しなかった。結果を表1に示す。

【0077】比較例3

水蒸気の代わりに、窒素下で150℃に加熱したこと以外は、実施例1と同条件下でフィルムを作成したが、この場合にはほとんど架橋しなかった。結果を表1に示す。

【0078】

【表1】

	共重合体	水蒸気処理		トルエン膨潤度 (%)	T _g (°C)	全光線透過率 (%)	線膨張係数 (ppm/°C)	耐液晶性試験	フィルム状態
		温度 (°C)	時間 (hrs)						
実施例 1	a	150	4	200	345	91	58	白濁無し、極わずかに輪郭が残る	無色透明
実施例 2	a	120	2	400	347	91	61	わずかに白濁、わずかに変形	無色透明
実施例 3	b	150	4	250	338	91	63	白濁無し、極わずかに輪郭が残る	無色透明
実施例 4	c	150	4	250	340	91	64	白濁無し、極わずかに輪郭が残る	無色透明
実施例 5	d	150	4	300	340	91	65	白濁無し、極わずかに輪郭が残る	無色透明
実施例 6	e	150	4	300	347	91	63	白濁無し、極わずかに輪郭が残る	無色透明
比較例 1	a	150	4	溶解	340	91	85	白濁大、溶解	無色透明
比較例 2	a	処理無し		溶解	338	91	88	白濁大、溶解	無色透明
比較例 3	a	空素下、150°C x 4 hrs		溶解	338	91	88	白濁大、溶解	無色透明

【0079】実施例 7～13

トリプトキシホスファイトの代わりに、下記の亜リン酸エステル、次亜リン酸エステル、およびイミノスルホナートを用いたこと以外は、実施例 1 と同条件でフィルムを作成した。それぞれの架橋触媒を用いた場合のトルエン膨潤度とフィルムの状態を表 2 に示す。また、キャスト溶液の貯蔵安定性を比較するため、溶液調製後、室温（約 20°C）2 日後の粘度を測定した。併せて表 2 に示す。

【0080】亜リン酸エステル；

P1：トリプトキシホスファイト

P2：ビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト

P3：フェニルジデシルホスファイト

P4：ジブチルホスファイト

P5：エチルホスファイト

次亜リン酸エステル；

P6：ジエチル-フェニルホスホナート

P7：エチル-フェニルホスフィネート

P8：2, 3, 4-トリヒドロナフチル-1-イミノ-N-フェニルスルホナート

【0081】実施例 14

共重合体 a 10 g を水分 70 ppm を含むトルエン 40 g に溶解して、共重合体 100 重量部に対して、酸化防止剤としてペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕1.0 重量部を添加した。架橋触媒として、p-メトキシベンジルスルホニウム-SbF₆ 塩 0.5 重量部

を添加後、この溶液をステンレス製シャーレに流し込み、40°C、3 時間かけてキャストした。生成したフィルムを大気下 150°C で 2 時間加熱した後、真空下 230°C で 1 時間乾燥することにより、厚さ 100 μm の無色透明のフィルムを得たトルエン膨潤度とフィルムの状態、およびキャスト溶液の粘度変化を表 2 に示す。

【0082】比較例 4

トリプトキシホスファイトの代わりに、亜リン酸を用いたこと以外は、実施例 1 と同条件下でフィルムを作成した。この場合には、室温でも架橋反応が進行してしまい、平坦性の低いフィルムしか得られなかった。結果を表 2 に示す。

【0083】比較例 5

トリプトキシホスファイトの代わりに、フェニルホスフィン酸（次亜リン酸）を用いたこと以外は、実施例 1 と同条件下でフィルムを作成した。この場合には、室温でも架橋反応が進行してしまい、平坦性の低いフィルムしか得られなかった。結果を表 2 に示す。

【0084】比較例 6

トリプトキシホスファイトの代わりに、ジブチルスズ(IV)ジラウレートを用いたこと以外は、実施例 1 と同条件下でフィルムを作成した。この場合には、室温でも架橋反応が進行してしまい、平坦性の低いフィルムしか得られなかった。結果を表 2 に示す。

【0085】比較例 7

架橋触媒として、トリプトキシホスファイトの代わりにリン酸ジオクチルエステルを用いたこと以外は実施例 1 と同条件下でフィルムを作成したが、架橋速度が速すぎ

るためにキャストリングすることができなかった。

【0086】実施例15

テトラエトキシシラン (TEOS) を 2 g、さらに添加した以外は、実施例 1 と同様にしてフィルムを作成した。フィルムのトルエン膨潤度は 160%，線膨張係数は 45 ppm/℃ となった。結果を表 2 に示す。

【0087】実施例16

疎水化したキシレン／トルエン (50／50 重量比) 溶媒のコロイダルシリカ (固形分 30%) をシリカとして 0.5 g、さらに添加して、実施例 1 と同様にしてフィルムを作成した。フィルムのトルエン膨潤度は 180%，線膨張係数は 50 ppm/℃ となった。結果を表 2 に示す。

【0088】

【表2】

	共重合体	架橋触媒	水蒸気処理		キャスト溶液の粘度変化 室温, 2 日後の粘度 (poise)	トルエン膨潤度 (%)	フィルム状態
			温度 (℃)	時間 (hrs)			
実施例 1	a	P1	150	4	変化無し (28 poise)	200	無色透明
実施例 7	a	P2	150	4	変化無し	210	無色透明
実施例 8	a	P3	150	4	変化無し	200	無色透明
実施例 9	a	P4	150	4	僅かに粘度上昇 (36 poise)	200	無色透明
実施例 10	a	P5	150	4	僅かに粘度上昇 (42 poise)	190	僅かに白濁
実施例 11	a	P6	150	4	変化無し	240	無色透明
実施例 12	a	P7	150	4	僅かに粘度上昇 (36 poise)	230	無色透明
実施例 13	a	P8	150	4	粘度上昇 (45 poise)	210	無色透明
実施例 14	a	ドメトキシベンジルスルホニウム-SbF ₆ 塩	150	4	粘度上昇 (50 poise)	450	無色透明
比較例 4	a	亜リン酸	150	4	粘度上昇 (95 poise)	190	白濁 フィルム表面にしわ
比較例 5	a	フェニルホスフィン酸 (次亜リン酸)	150	4	粘度上昇 (90 poise)	190	白濁 フィルム表面にしわ
比較例 6	a	ジブチルスズジカレート	150	4	ゲル化	キャスト不可	
比較例 7	a	リン酸ジカレート	150	4	ゲル化	キャスト不可	
実施例 15	a	P1	150	4	変化無し (28 poise)	160	無色透明
実施例 16	a	P1	150	4	変化無し (28 poise)	180	無色透明

【0089】

【発明の効果】本発明によれば、高い透明性を有し、耐熱性、寸法安定性、耐溶剤性、耐薬品性あるいは他素材との接着・密着性の優れた、架橋密度の高い環状オレフ 40

イン系付加型共重合体の架橋体を提供することができ、この架橋体は、ガラス代替品として、液晶表示基板などに好適に用いられる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード (参考)

C 08 K 5/524

C 08 K 5/524

5/541

5/541

C 08 L 45/00

C 08 L 45/00

//(C 08 F 232/08

C 08 F 210:02

210:02)

212:08

(C O 8 F 232/08
212:08)

(72)発明者 沢田 克敏
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内
(72)発明者 大嶋 昇
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

Fターム(参考) 4F071 AA39 AA86 AB18 AB26 AC16
AE02 AF30 BC01
4J002 BK001 DE098 DE138 DE148
DJ018 EW067 EX036 FD018
FD146 FD157
4J035 AA02 BA11 CA061 GA10
GB03 LB20
4J100 AA02R AB02R AR09P AR09Q
BA77 DA25 DA62 HA53